

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000303326
PUBLICATION DATE : 31-10-00

APPLICATION DATE : 23-04-99
APPLICATION NUMBER : 11116303

APPLICANT : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD;

INVENTOR : MAKIYAMA MUNETO;

INT.CL. : D04B 1/18 C08G 18/62 D01F 6/70 D03D 15/08 // D02G 3/32

TITLE : ELASTIC FABRIC AND ELASTIC YARN

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an elastic fabric which has excellent durability such as excellent heat resistance and excellent hot water resistance and uses polyurethane based elastic yarns.

SOLUTION: This elastic fabric comprises polyurethane-based elastic yarns comprising a polyurethane using a saturated hydrocarbon-based polymer having hydroxyl groups at the molecular terminals as a polymer polyol and other yarns such as wool yarns, cotton yarns, polyamide yarns, rayon yarns, acryl yarns or acrylic yarns, is produced by interknitting or interweaving the polyurethane-based elastic yarns or elastic yarns prepared by covering the outer surfaces of the polyurethane-based elastic yarns with other staple-like, spun yarn-like or filament-like yarns and other spun yarn-like or filament-like yarns or by knitting or weaving only yarns prepared by covering the outer surfaces of the polyurethane-based elastic yarns with other yarns, and preferably contains the polyurethane-based elastic yarns in an amount of 3 to 20 wt.%.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-303326

(P2000-303326A)

(43) 公開日 平成12年10月31日 (2000.10.31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト*(参考)
D 0 4 B 1/18		D 0 4 B 1/18	4 J 0 3 4
C 0 8 G 18/62		C 0 8 G 18/62	4 L 0 0 2
D 0 1 F 6/70		D 0 1 F 6/70	Z 4 L 0 3 5
D 0 3 D 15/08		D 0 3 D 15/08	4 L 0 3 6
// D 0 2 G 3/32		D 0 2 G 3/32	4 L 0 4 8
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 13 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-116303

(22) 出願日 平成11年4月23日 (1999.4.23)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 三步一 真彦

兵庫県神戸市北区中里町2丁目23-9

(72) 発明者 牧山 宗刀

兵庫県神戸市西区伊川谷町潤和417-35

(74) 代理人 100074561

弁理士 柳野 隆生

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 伸縮性布帛及び伸縮性糸

(57) 【要約】

【課題】 耐光性、耐熱水性等の耐久性に優れた、ポリウレタン系弾性繊維を用いた伸縮性布帛を提供する。

【解決手段】 高分子ポリオールとして末端に水酸基を有する飽和炭化水素系重合体を使用したポリウレタンからなるポリウレタン系弾性繊維と、ウール繊維、コットン繊維、ポリアミド繊維、レーヨン繊維、アクリル繊維、アクリル系繊維などの他の繊維とからなり、ポリウレタン系弾性繊維、又はポリウレタン系弾性繊維の外面をステープル状、スパン糸又はフィラメント状の他の繊維で被覆した伸縮性糸と、スパン糸又はフィラメント状の他の繊維とを交編又は交織するか、ポリウレタン系弾性繊維の外面を他の繊維で被覆した伸縮性糸のみを用いて編織してなり、好ましくはポリウレタン系弾性繊維を3〜20重量%含む伸縮性布帛。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリウレタン系弾性繊維と他の繊維とからなる伸縮性布帛であって、前記ポリウレタン系弾性繊維が、高分子ポリオールとして末端に水酸基を有する飽和炭化水素系重合体を使用したポリウレタンからなることを特徴とする伸縮性布帛。

【請求項2】 前記ポリウレタン系弾性繊維を3～20重量%含む請求項1記載の伸縮性布帛。

【請求項3】 前記ポリウレタン系弾性繊維を、その外面を、ステープル状、スパン糸又はフィラメント状の他の繊維で被覆した伸縮性糸として用いてなる請求項1記載の伸縮性布帛。

【請求項4】 前記ポリウレタン系弾性繊維又は前記伸縮性糸と、スパン糸又はフィラメント状の他の繊維とを交編又は交織してなる請求項1又は3記載の伸縮性布帛。

【請求項5】 前記伸縮性糸のみを用いて編織してなる請求項3記載の伸縮性布帛。

【請求項6】 前記他の繊維が、ウール繊維、絹繊維、コットン繊維、ポリアミド繊維、レーヨン繊維、アクリル繊維及びアクリル系繊維よりなる群から選択される少なくとも1種の繊維である請求項1記載の伸縮性布帛。

【請求項7】 前記ポリウレタン系弾性繊維が末端に水酸基を有する飽和炭化水素系重合体を20重量%以上含有するポリウレタンからなる請求項1記載の伸縮性布帛。

【請求項8】 前記ポリウレタンにおける末端に水酸基を有する飽和炭化水素系重合体の平均分子量が500～8000である請求項1記載の伸縮性布帛。

【請求項9】 前記ポリウレタンにおける末端に水酸基を有する飽和炭化水素系重合体の平均官能価が1.5～2.6である請求項1記載の伸縮性布帛。

【請求項10】 前記ポリウレタンにおける末端に水酸基を有する飽和炭化水素系重合体の主骨格がポリイソブチレンである請求項1記載の伸縮性布帛。

【請求項11】 前記ポリウレタンにおける末端に水酸基を有する飽和炭化水素系重合体の主骨格が水素添加ポリブタジエンである請求項1記載の伸縮性布帛。

【請求項12】 前記ポリウレタンにおける末端に水酸基を有する飽和炭化水素系重合体の主骨格が水素添加ポリイソブレンである請求項1～4記載の伸縮性布帛。

【請求項13】 ポリウレタン系弾性繊維の外面を他の繊維で被覆した伸縮性を有する糸であって、前記ポリウレタン系弾性繊維が、高分子ポリオールとして末端に水酸基を有する飽和炭化水素系重合体を使用したポリウレタンからなることを特徴とする伸縮性糸。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐光性、耐熱水性等の耐久性に優れた伸縮性布帛及び伸縮性糸に関するも

のであって、より詳細には、ランジェリー、ファンデーション、肌着、スポーツウェア等の衣料分野、パンティストッキング、靴下等のソックス分野、サポーター、包帯類、マスク、パップ薬基布、テーピング等の医療分野、自動車用シート、椅子張、包装材等の産業資材分野、ヘアーネット、手芸用等の雑貨分野等に利用可能な伸縮性布帛及び伸縮性糸に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、伸縮性布帛としては、ポリウレタン系弾性繊維又は該ポリウレタン系弾性繊維の外面をコットン繊維、ポリアミド繊維、ポリエステル繊維、アクリル繊維などの他の繊維で被覆した伸縮性を有する糸と他の繊維とを交編又は交織したもの、又はポリウレタン系弾性繊維の外面を他の繊維で被覆した伸縮性糸のみを用いて編織したものが一般に使用されている。

【0003】前記ポリウレタン系弾性繊維は、主として湿式、乾式及び熔融紡糸法により製造されている。ポリウレタンウレタ構造を持つこの繊維は、弾性特性、伸長回復性に優れた性質を有しているが、ソフトセグメント成分としてポリエーテルジオールを使用しているが為に耐光性が非常に劣ることが欠点として挙げられる。この耐光性が悪いと、光による黄変や本来弾性糸の有する伸びや伸長回復性が時間と共に発現しなくなる、という問題がある。

【0004】ポリウレタン系弾性繊維の耐光性改善方法としては、従来からベンズトリアゾール系、ベンズフェノン系、又はサリチル酸系の紫外線吸収剤等を添加する方法が知られているが、乾式（湿式）紡糸用ドープにこれら添加物が均一に分散しにくい、その結果、得られた弾性糸の耐光性に斑が生じたり、又、添加物が紡糸口金に付着し易く、その結果、糸切れを生じ易くなり、生産性を著しく低下させるという欠点がある。更にはこれら添加物が非常に高価であるということがウレタン系弾性繊維の高コスト化の一要因となっている。

【0005】一方、最近では低コストであること、透明性が良好であることなどから熔融紡糸法による生産が伸びてきている。しかしながら、熔融紡糸法により得られるポリウレタン弾性糸は、乾式紡糸法により得られる弾性糸に比べ、耐熱性、耐熱水性に劣ることが欠点として挙げられる。例えば、ポリエステルジオールを用いて製造されたものは、耐熱水性、耐アルカリ性、耐かび性に劣ることが指摘されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記従来技術の有する問題点を解決し、ポリウレタン系弾性繊維を用いた伸縮性布帛及び伸縮性糸であって、耐光性、耐熱水性等の耐久性に優れた伸縮性布帛及び伸縮性糸を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題に

について鋭意検討した結果、ポリウレタン系弾性繊維を用いた伸縮性布帛及び伸縮性糸において、前記ポリウレタン系弾性繊維として、末端に水酸基を有する飽和炭化水素系重合体を用いたポリウレタンからなる繊維を用いることにより、耐光性、耐熱水性に優れた伸縮性布帛及び伸縮性糸が得られる事を見出した。すなわち本発明に係る伸縮性布帛は、ポリウレタン系弾性繊維と他の繊維とからなる伸縮性布帛であって、前記ポリウレタン系弾性繊維が、高分子ポリオールとして末端に水酸基を有する飽和炭化水素系重合体を使用したポリウレタンからなることを特徴とするものである。又、本発明に係る伸縮性糸は、ポリウレタン系弾性繊維の外面を他の繊維で被覆した伸縮性を有する糸であって、前記ポリウレタン系弾性繊維が、高分子ポリオールとして末端に水酸基を有する飽和炭化水素系重合体を使用したポリウレタンからなることを特徴とするものである。

【0008】前記伸縮性布帛においては、前記ポリウレタン系弾性繊維を布帛中で3～20重量%含むことが好ましい。この伸縮性布帛は、前記ポリウレタン系弾性繊維、又はこれの外面を、ステープル状（例えばコットン、レーヨン、アクリル、アクリル系など）、スパン糸（例えばウール、コットン、レーヨン、アクリル、アクリル系など）、又はフィラメント状（例えば絹、アクリル、ナイロンなど）の他の繊維で被覆した前記伸縮性糸を、スパン糸（例えばコットン、レーヨン、アクリル、アクリル系など）又はフィラメント状（例えば絹、アクリル、ナイロンなど）の他の繊維と交編又は交織することによって製造することができる。又、前記ポリウレタン系弾性繊維と他の繊維とからなる伸縮性糸のみを用いて編織して製造することもできる。前記ポリウレタン系弾性繊維又は前記伸縮性糸と組み合わせる他の繊維としては、ウール繊維、絹繊維、コットン繊維、ポリアミド繊維（ナイロン繊維）、レーヨン繊維、アクリル繊維、アクリル系繊維などが挙げられる。

【0009】前記ポリウレタン系弾性繊維を構成するポリウレタンにおいては、高分子ポリオールとしての末端に水酸基を有する飽和炭化水素系重合体はポリウレタン中で20重量%以上使用することが望ましいが、他の高分子ポリオールと併用して用いることもできる。又、末端に水酸基を有する飽和炭化水素系重合体の平均分子量は500～8000であることが好ましい。更に、末端に水酸基を有する飽和炭化水素系重合体の平均官能価は1.5～2.6であることが好ましい。

【0010】又、末端に水酸基を有する飽和炭化水素系重合体としては、主骨格がポリイソブチレンである該重合体、主骨格が水素添加ポリブタジエンである該重合体、更に主骨格が水素添加ポリイソプレンである該重合体を用いることができる。

【0011】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳細に説明

する。本発明で使用されるポリウレタン系弾性繊維を構成するポリウレタンは、高分子ポリオール、有機ポリイソシアナート及び鎖延長剤から合成される化合物である。

【0012】本発明に使用される末端に水酸基を有する飽和炭化水素系重合体の骨格をなす重合体は、(1)エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン等の炭素数2～6のオレフィン系化合物を主モノマーとして重合させる、(2)ブタジエン、イソプレン等のジエン系化合物を単独重合させたり、あるいは上記オレフィン系化合物とジエン系化合物とを共重合させたりした後、水素添加するなどの方法により得ることができる。

【0013】これらの方法により得られる重合体のうち、末端に官能基を導入しやすく、又、分子量を制御しやすいという点から、イソブチレン系重合体や水素添加ポリブタジエン系重合体又は水素添加ポリイソプレン系重合体が本発明に使用される末端に水酸基を有する飽和炭化水素系重合体の骨格をなす重合体として望ましい。

【0014】末端に水酸基を有する飽和炭化水素系重合体の重合方法としては、(1)開始剤として H_2O_2 を用いてカチオン重合することにより直接末端に水酸基を導入する方法、(2)アニオン重合触媒を用いて末端にアルカリ金属が結合した構造のリビングポリマーを製造し、次いでモノエボキシ化合物、ホルムアルデヒド等を反応させるリビングアニオン重合方法、(3)リビングカチオン重合後、末端にアルケニル基を導入し、更にハイドロボレーション法を用いて末端を水酸化する方法、(4)カチオン重合によって得られるハロゲン末端炭化水素系重合体と、保護された水酸基および炭素-炭素二重結合を有する化合物との反応により、末端に保護された水酸基を導入後、加水分解等により末端を水酸化する方法等が知られている。本発明においては、後述するように平均官能価を制御しやすい点から、前記(3)の方法（以下「リビング重合法」という。）または(4)の方法で重合された重合体が好ましい。

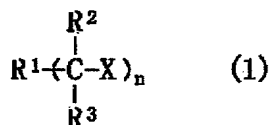
【0015】このリビング重合法においてアルケニル基を飽和炭化水素系重合体に導入する方法については、例えば次の方法が挙げられる。即ち、開始剤兼連鎖移動剤としてハロゲン原子を有し、該ハロゲン原子が結合する炭素原子が芳香環炭素に結合している化合物及び/又は該炭素原子が第3級炭素原子である化合物を使用し、かつ触媒としてルイス酸を使用してイソブチレンを含有するカチオン重合性モノマーをカチオン重合させた後、アリルトリメチルシランを重合系に添加することによりアリル基を末端に有するイソブチレン系重合体を得ることができる。又、他の方法としては、1,9-デカジエンのような非共役ジエン類やp-ヘキセニルオキシシチレンのようなアルケニルオキシシチレン類を重合系に添加することによりアルケニル基を主鎖又は側鎖の末端に有するイソブチレン系重合体の製造法を挙げることができ

る。

【0016】本発明において使用する開始剤兼連鎖移動剤としては、例えば下記の一般式(1)で表されるものを挙げることが出来る。

【0017】

【化1】



〔式中、R¹は芳香環基又は置換若しくは非置換の脂肪族炭化水素基を示す。R²、R³は同一又は異なっているもよく、水素原子又は置換若しくは非置換の1価の炭化水素基を示す。但し、R¹が脂肪族炭化水素基の場合にはR²、R³は同時に水素原子ではない。Xはハロゲン原子、R⁴COO-基(R⁴は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を示す。)又はR⁵O-基(R⁵は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を示す。)を表す。nは1以上8以下の整数である。〕

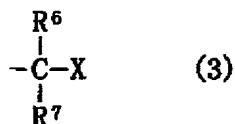
【0018】この一般式(1)で表される化合物としては、例えば下記の一般式(2)で表される化合物が挙げられる。

AYn (2)

〔式中、Aは1～4個の芳香環を有する基を示す。又、Yは下記の一般式(3)で表される化合物である。nは1以上8以下の整数である。〕

【0019】

【化2】



〔式中、R⁶、R⁷は同一又は異なって水素原子又は炭素数1～20の1価の炭化水素基を示す。Xはハロゲン原子、R⁴COO-基(R⁴は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を示す。)又はR⁵O-基(R⁵は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を示す。)を表す。〕

【0020】一般式(2)で表される化合物における1～4個の芳香環を有する基であるAは、縮合反応により形成されたものでもよく、非縮合系のものでも良い。このような芳香環を有する基としては、例えば1～6個のフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントラセン基、フェナンスレニル基、ピレニル基、Ph-(C

H₂)_p-Ph基(Phはフェニル基、pは1～10の整数である。)等が挙げられ、これらの芳香環を有する基は炭素数1～20の直鎖及び／又は分枝の脂肪族炭化水素基や、水酸基、エーテル基、ビニル基などの官能基を有する基で置換されていても良い。

【0021】一般式(1)で表される他の化合物としては、下記の一般式(4)で表される化合物も挙げられる。

BZm (4)

〔式中、Bは炭素数4～40、好ましくは9～20の置換あるいは非置換の炭化水素基を示す。Zは第三級炭素原子に結合したハロゲン原子、R⁸COO-基(R⁸は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を示す。)又はR⁹O-基(R⁹は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を示す。)を表す。mは1～4の整数である。〕

【0022】一般式(4)で表される化合物としては、例えばビニル基、シリル基などのような、Z以外の官能基を有するものを使用することも出来る。

【0023】更に一般式(1)で表される化合物としては、α-ハロステレン単位を有するオリゴマー等も挙げられる。開始剤兼連鎖移動剤として用いることのできるα-ハロステレン単位を有するオリゴマーとしては、例えばα-クロロステレンのオリゴマーや、α-クロロステレンとこれと共重合し得る単量体とを共重合させたオリゴマー等が挙げられる。

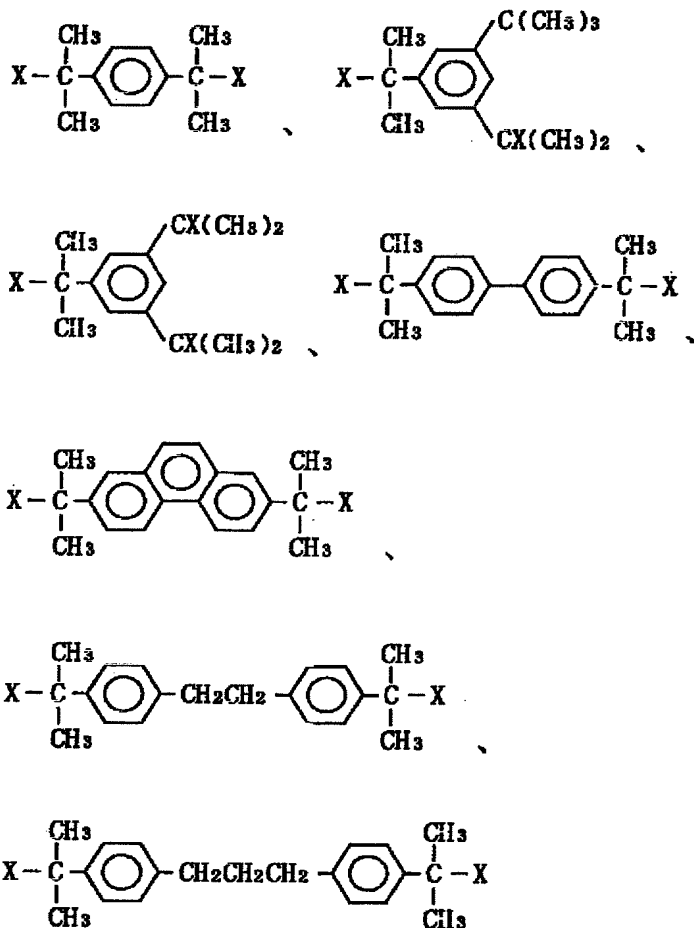
【0024】一般式(1)で表される化合物はこれらに限定されるものではない。又、これらの化合物は単独で用いても良いし、2種以上を併用しても良い。

【0025】本発明において、一般式(1)で表される化合物のうち、ハロゲン原子、R⁴COO-基(R⁴は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を示す。)又はR⁵O-基(R⁵は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を示す。)を2個以上有するもの、又はハロゲン原子、R⁴COO-基又はR⁵O-基と他の反応性官能基とを有する化合物を開始剤兼連鎖移動剤として用いると、生成する重合体の官能化度を高く出来るので非常に有効である。

【0026】通常、上記一般式(1)で表される具体的な化合物としては、α-クロロステレンのオリゴマーや、下記に挙げられる化合物等を使用するが、これらに限定されるものではない。

【0027】

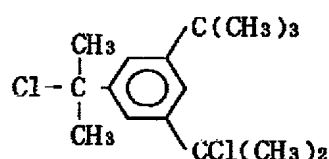
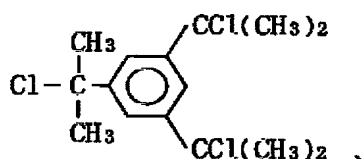
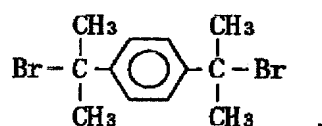
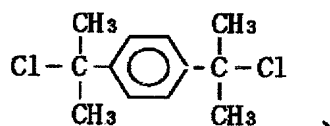
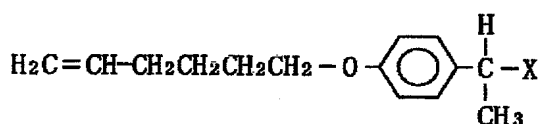
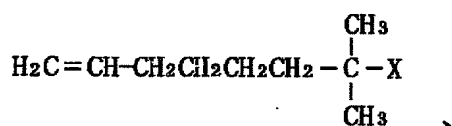
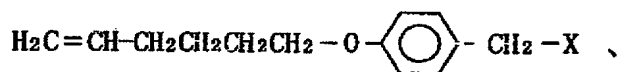
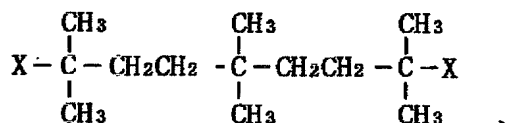
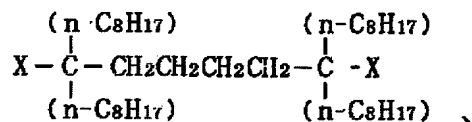
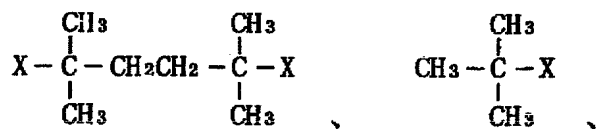
【化3】



〔式中、Xはハロゲン原子、R⁴COO-基（R⁴は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を示す。）又はR⁵O-基（R⁵は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を示す。）を表す。〕

【0028】

【化4】



【0031】

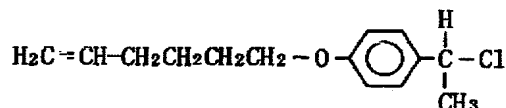
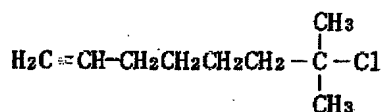
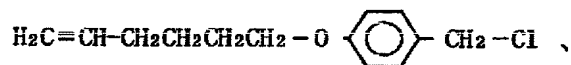
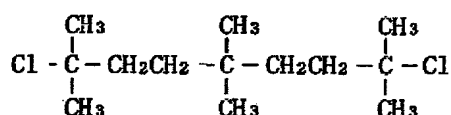
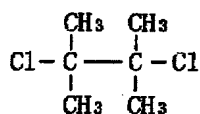
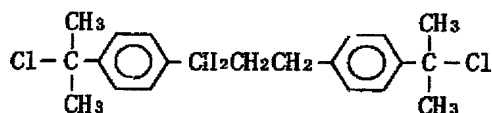
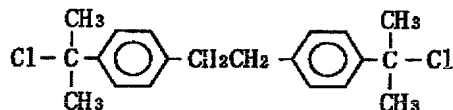
【化6】

〔式中、Xはハロゲン原子、R⁴COO-基（R⁴は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を示す。）又はR⁵O-基（R⁵は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を示す。）を表す。〕

【0029】これらの化合物の中で好ましいものとしては、下記の化合物が挙げられる。

【0030】

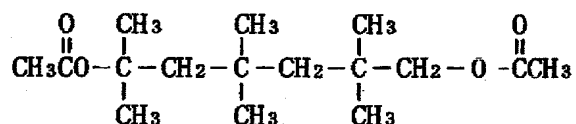
【化5】



【0032】又、下記のようなCH₃COO-基含有化合物も好ましい化合物として挙げられる。

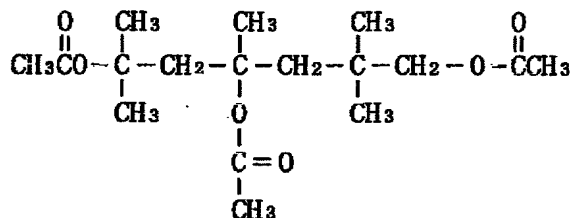
【0033】

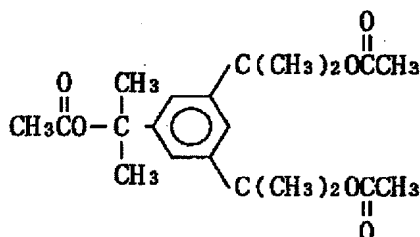
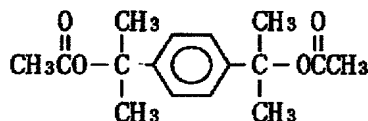
【化7】



【0034】

【化8】

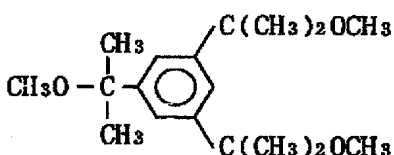
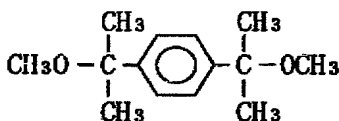
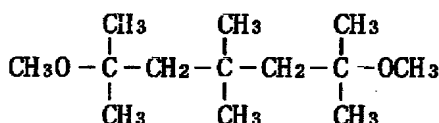




【0035】更に、下記のような CH_3O -基含有化合物も好ましい化合物として挙げられる。

【0036】

【化9】



【0037】これらの化合物は、開始剤として使用される成分であり、本発明においては、一種又は二種以上混合して用いられる。又、これらの化合物の使用量を調節することにより、得られるイソブチレン系重合体の数平均分子量を任意に設定することができる。

【0038】本発明において、上記一般式(1)で表される化合物の使用量は、通常、イソブチレンを含有するカチオン重合性モノマーの0.01~20重量%の範囲であり、好ましくは0.1~10重量%の範囲である。

【0039】又、カチオン重合触媒成分として用いられるルイス酸は、一般式 MX_a (式中、Mは金属原子、Xはハロゲン原子であり、aは整数で金属原子の原子価である)で表されるもの、例えば BCl_3 、 AlCl_3 、 SnCl_4 、 TiCl_4 、 VCl_5 、 FeCl_3 、 BF_3 等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらのルイス酸のうち、 TiCl_4 、 BCl_3 、 SnCl_4 、 BF_3 等が好ましく、特に好ましいものとしてTi

Cl_4 が挙げられる。上記ルイス酸の使用量は開始剤兼連鎖移動剤のモル数に対して0.1~10倍が好ましく、更に好ましくは2~5倍である。

【0040】上記方法により得られた末端にアルケニル基が導入された飽和炭化水素系重合体を、ハイドロボレーション等の公知の方法により末端に水酸基を導入することができる。

【0041】又、重合体の分子量としては500~30000のものが用いられるが、数平均分子量が500~10000程度のものが好ましく、特に500~8000程度の流動性を有する粘稠な液体であるものが取扱いやすさの点から好ましい。数平均分子量が500未満であると繊維の伸長性が低下し、逆に30000を越えると、繊維の伸長回復性が劣るため好ましくない。

【0042】本発明において使用される末端に水酸基を有する飽和炭化水素系重合体の平均官能価は1.5~2.6、好ましくは1.8~2.3のものが良い。ここで「平均官能価」とは1分子当たりの活性水素原子の平均数を意味する。このような活性水素原子は、ポリオールの場合、水酸基と関連する。前記平均官能価が1.5未満であると、ポリウレタン樹脂の重合度が低下し、繊維の力学的特性が劣る傾向になる。又、逆に2.6を越えるとポリウレタン樹脂重合時に架橋点が増加し、紡糸の安定性が低下したり、ひいては繊維の力学的性質や生産性が低下する傾向にあり好ましくない。

【0043】本発明では高分子ポリオールとして、上述した末端に水酸基を有する飽和炭化水素系重合体と他の高分子ポリオールを併用して用いることができる。但し高分子ポリオールとして末端に水酸基を有する飽和炭化水素系重合体をポリウレタン中で20重量%以上使用することが好ましい。20重量%未満であると本発明の目的である耐光性、耐熱水性が低下する傾向があり好ましくない。

【0044】他の高分子ポリオールとしては、ジヒドロキシポリエステル類、ジヒドロキシポリカーボネート類、ジヒドロキシポリエーテル類等が挙げられる。

【0045】ジヒドロキシポリエステル類としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,6-ヘ

キサンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール類の少なくとも一種とコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、 β -メチルアジピン酸、イソフタル酸等のジカルボン酸の少なくとも一種とを反応させて得られるものが挙げられる。

【0046】ジヒドロキシポリカーボネート類としては、ポリカプロラクトングリコール等が挙げられる。

【0047】ジヒドロキシポリエーテル類としてはポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等が挙げられる。

【0048】本発明において使用される有機ポリイソシアナートは、イソシアナート基を分子中に少なくとも2個有する公知の脂肪族、芳香族、脂環式有機ポリイソシアナートである。例えば、有機ジイソシアナートとしては、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、p-フェニレンジイソシアナート、トルイレンジイソシアナート、1, 5-ナフチレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、トランスシクロヘキサン-1, 4-ジイソシアナート、テトラメチルキシリレンジイソシアナート、水素添加キシリレンジイソシアナート、水素添加メチレンジフェニルジイソシアナート等が挙げられる。

【0049】又、有機トリイソシアナートとしては、トリメチロールプロパン又はグリセリン1molに3molのトリレンジイソシアナートが付加したもの等が挙げられる。

【0050】好ましい有機イソシアナートは分子量が200~500のものであり、特に4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナートが好ましい。これらの有機ポリイソシアナートは単独で用いても良く、混合して用いても良い。

【0051】本発明において使用される鎖延長剤としては、イソシアナート基と反応し得る水素原子を少なくとも2個有する分子量400以下の低分子化合物、即ち多価アルコール類、多価アミン類等が挙げられる。

【0052】多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、エトキシ化ヒドロキノン、1, 4-シクロヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ソルビトール等が挙げられる。好ましい多価アルコールとしては分子量50~250の脂肪族ジオールである。

【0053】多価アミン類としては、ヒドラジン、1, 2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1,

6-ジアミノヘキサン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン等が挙げられる。これらの鎖延長剤は単独で用いても良く、混合して用いても良い。

【0054】本発明で用いるポリウレタン系弾性繊維のポリウレタン系樹脂は公知の方法により製造することができる。例えば、高分子ポリオール、有機ポリイソシアナート、鎖延長剤及び他の添加剤を同時に混合し高温にて反応させる、いわゆる「ワンショット」法が挙げられる。他の方法としては高分子ポリオールをまず有機ポリイソシアナートと反応させイソシアナート末端プレポリマーを合成し、続いてこのプレポリマーを鎖延長剤と反応させる、いわゆる「プレポリマー」法が挙げられる。更に、まず鎖延長剤を有機ポリイソシアナートと反応させ、次いで得られた生成物を高分子ポリオールと反応させるような上記方法の変法を用いることも可能である。又、前記ポリウレタン系樹脂の製造においては触媒を必要に応じて使用できる。

【0055】得られるポリウレタンの平均分子量は一般的に5000~500000、好ましくは10000~400000の範囲である。5000より小さいと力学的特性に劣り、500000より大きいと、紡糸性に劣る為である。

【0056】このようにして得られたポリウレタン樹脂は、公知の乾式紡糸法、湿式紡糸法、溶融紡糸法により繊維化してポリウレタン系弾性繊維を得ることができる。この中でも、溶融紡糸法が品質、製造コスト及び環境の点から好ましい紡糸法である。又、樹脂製造、紡糸工程の適当な段階において、通常ポリウレタンと共に用いられる顔料、染料、充填剤、滑剤、安定剤、抗酸化剤、難燃剤、帯電防止剤、表面処理剤等の添加剤を必要に応じて使用できることは言うまでもない。

【0057】前記ポリウレタン系弾性繊維の断面形状には特に限定はないが、通常の場合は円形断面でよいし、円形が2~8個集合した断面でもよい。又、このポリウレタン系弾性繊維の織度についても特に制限はなく、この繊維を用いて製造される伸縮性布帛や伸縮性糸の用途に応じて決定すればよい。例えば、ベアヤーン使いの場合には10~2240デニールの範囲、又、ポリウレタン系弾性繊維の外面を他の繊維で被覆した伸縮性糸として用いる場合には10~280デニールの範囲である。

【0058】本発明の伸縮性布帛は、上記のようなポリウレタン系弾性繊維を他の繊維と組み合わせて製造される。布帛中のポリウレタン系弾性繊維の混率にも特に制限はないが、通常は3~20重量%の範囲内で用いられる。ポリウレタン系弾性繊維と組み合わされる他の繊維としては、コットン繊維、ポリアミド繊維（ナイロン繊維）、ポリエステル繊維、レーヨン繊維、アクリル繊維、アクリル系繊維、ウール繊維、絹繊維、更には混紡糸など、各種のものをを用いることができる。

【0059】伸縮性布帛の製造方法としては、上記のようなポリウレタン系弾性繊維をそのまま（ベアヤーン使い）他の繊維と交編又は交織してもよいし、又、ポリウレタン系弾性繊維の外面を他の繊維で被覆した伸縮性糸を他の繊維と交編又は交織してもよいし、更には前記伸縮性糸のみで編織してもよい。

【0060】前記ポリウレタン系弾性繊維の外面を他の繊維で被覆した伸縮性糸としては、シングルカバードヤーン、ダブルカバードヤーン、コアスパンヤーン、合燃糸、更にはスパンヤーンとカバードヤーンとの組み合わせなど、各種態様で用いることができる。又、他の繊維との交編、交織の方法としては、ツーウェイトリコット、サテンネット、パワーネット、ラッセルレースなどの経編、天竺、フライス、ジャガードなどの丸編、更には横編、織物など、用途に応じて各種の手法を適宜採用して布帛を製造することができる。

【0061】

【実施例】以下実施例にて本発明を具体的に説明する。尚、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

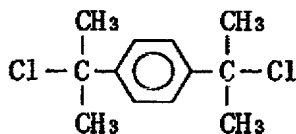
【0062】〔ポリウレタン弾性繊維の製造〕

① 水酸基末端ポリイソブチレンの製造

1リットルの耐圧ガラス製オートクレーブ（重合容器）に攪拌用羽根、三方コック及び真空ラインを取り付けて、真空ラインで真空に引きながら重合容器を100℃で1時間加熱することにより乾燥させ、室温まで冷却後、三方コックを開いて重合容器内を窒素で常圧に戻した。次いで、三方コックの一方から窒素を流しながら、注射器を用いて重合容器にモレキュラーシーブ処理によって乾燥させた塩化メチレン180ミリリットル及びn-ヘキサン348ミリリットルを導入した。続いて、p-ビス（ α -クロロイソプロピル）ベンゼン（下記化合物A）44.8mmolを溶解させた塩化メチレン10ミリリットルの溶液を添加した。

【0063】

〔化10〕



(化合物A)

【0064】次に、酸化バリウムを充填したカラムを通過させることにより脱水したイソブチレン112.8gを封入しているニードルバルブ付耐圧ガラス製液化ガス採取管を三方コックに接続した後、重合容器本体を-70℃のドライアイス-アセトンバスに浸漬して、重合容器内部を攪拌しながら1時間冷却した。冷却後、真空ラインにより内部を減圧した後、ニードルバルブを開いて、イソブチレンを耐圧ガラス製液化ガス採取管から重合容器に導入した。次いで、三方コックの一方から窒素

を流すことにより常圧に戻し、更に攪拌下に1時間冷却を続けた後、重合容器を-70℃に保持した。

【0065】次にTiCl₄の7.11g（37.5mmol）を注射器を用いて三方コックから添加して重合を開始させ、1時間経過した時点でアリトリメチルシラン12.27g（107.5mmol）を添加した。更に8時間反応させた後、反応混合物を水に注ぎ込むことにより触媒を失活させた。その後、有機層を純水により3回洗浄した後、分液し、塩化メチレン、n-ヘキサン及びアリトリメチルシランを減圧留去することにより、末端に二重結合を有するイソブチレンポリマーを118g得た。

【0066】次に、この末端に二重結合を有するイソブチレンポリマー100gを21℃にて乾燥THF2リットルに溶解した。アルゴン気流下、9-ボラビシクロ〔3.3.1〕ノナン（以下「9-BBN」と略す。）の0.5mmol THF溶液400ミリリットル（9-BBN量で20mmol）に、21℃で上記イソブチレンポリマーTHF溶液を37分で滴下した。反応液を25℃に昇温し、同温度で5時間反応した。反応液に3N水酸化ナトリウム水溶液266ミリリットルを滴下し、続いて30%過酸化水素水80ミリリットルを滴下した。反応液を25℃で14時間攪拌後、炭酸カリウム100gを添加した。反応混合物を410gまで減圧濃縮し、n-ヘキサン3リットルを加え溶解した。有機層を十分に水洗した後、溶媒を減圧留去することにより、末端に水酸基を有するイソブチレンポリマーを得た。

【0067】上記のようにして得られたポリマーの数平均分子量M_n及び分子量分布（M_w/M_n：但しM_wは重量平均分子量）をGPC法により求めた。又、300MHz¹H-NMR分析により各構造に帰属するプロトン（開始剤由来のプロトン：6.5~7.5ppm、ポリマーの末端由来のプロトン：3~4ppm）の共鳴信号の強度を測定、比較することにより末端構造（平均官能価F_n：1分子当たりの水酸基の数）を求めた。その結果、M_n=2450、M_w/M_n=1.48、F_n=1.87であった。

【0068】② ポリウレタン弾性繊維の製造

（製造例1）上記で得られたポリイソブチレンポリオール100重量部に対し、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート（以下「MDI」と略す。）21.2重量部を攪拌機付き反応器に仕込み、80℃にて2時間反応させ、末端にイソシアナートを有するプレポリマーを得た。次に、このプレポリマー及び1,4-ブタンジオール（以下「BD」と略す。）をそれぞれ80℃に加熱し、定量ポンプにより重量比でプレポリマー/BD=121.2/3.76となるように2軸押出機（先端のノズル温度200℃）に供給し、連続溶融重合を行い、生成したポリウレタンをストランド状に水中に押し出し、カットしてペレット化した。このペレットを90℃にて2

4時間真空乾燥し、単軸押出機を有する熔融紡糸機を用いて、紡糸温度200℃、紡糸速度100m/minで40デニールのポリウレタン弾性繊維を得た。

【0069】(製造例2) 上記製造例1と同様に前記ポリイソブチレンポリオールを100重量部と、MDIを21.2重量部とを用いてプレポリマーを得た。次に、このプレポリマー及びBDをそれぞれ80℃に加熱し、定量ポンプにより重量比でプレポリマー/BD=121.2/5.76となるように2軸押出機(先端のノズル温度200℃)に供給し、連続熔融重合を行い、生成したポリウレタンをストランド状に水中に押し出し、カットしてペレット化した。このペレットを90℃にて24時間真空乾燥し、単軸押出機を有する熔融紡糸機を用いて、紡糸温度200℃、紡糸速度100m/minで70デニールのポリウレタン弾性繊維を得た。

【0070】(製造例3) ポリテトラメチレンエーテルグリコール(分子量2000)100重量部に対し、MDIの26重量部を攪拌機付き反応器に仕込み、80℃にて2時間反応させ、末端にイソシアナートを有するプレポリマーを得た。次に、このプレポリマー及びBDをそれぞれ80℃に加熱し、定量ポンプにより重量比でプレポリマー/BD=126/4.7となるように2軸押出機(先端のノズル温度200℃)に供給し、連続熔融重合を行い、生成したポリウレタンをストランド状に水中に押し出し、カットしてペレット化した。このペレットを90℃にて24時間真空乾燥し、単軸押出機を有する熔融紡糸機を用いて、紡糸温度200℃、紡糸速度100m/minで70デニールのポリウレタン弾性繊維を得た。

【0071】(実施例1) リング精紡機を用い、製造例1で得られた40デニール(以下、「d」と記す。)のポリウレタン弾性繊維を2.5倍に引っ張った状態でフロントローラーに供給し、コットン粗糸で包み込んでコアスパンヤーン(40d×コットン50/1)を製造した。この伸縮性糸に含まれるポリウレタン弾性繊維の混率は13.1%である。

【0072】(実施例2) 撚糸機を用い、製造例1で得られた40dのポリウレタン弾性繊維を2.5倍に引っ張った状態でフロントローラーに供給し、40/2のコットン糸で包み込んでプライヤーンを製造した。このときの撚り数は900回/mであった。この伸縮性糸に含まれるポリウレタン弾性繊維の混率は5.7%である。

【0073】(実施例3) 撚糸機を用い、ドラフトゾーンで2.5倍に延伸した製造例2の70dのポリウレタン弾性繊維に70d/24fのナイロンフィラメントを用いて、シングルカバードヤーンを製造した。この伸縮性糸に含まれるポリウレタン弾性繊維の混率は28.6%である。

【0074】(実施例4) カバリング機を用い、製造例

1で得られた40dのポリウレタン弾性繊維を2.5倍に引っ張った状態でフロントローラーに供給し、2/60のウール糸で包み込んでプライヤーンを製造した。この伸縮性糸に含まれるポリウレタン弾性繊維の混率は4%である。

【0075】(実施例5) カバリング機を用い、製造例1で得られた40dのポリウレタン弾性繊維を2.5倍に引っ張った状態でフロントローラーに供給し、40/2のアクリル糸で包み込んでプライヤーンを製造した。この伸縮性糸に含まれるポリウレタン弾性繊維の混率は5.7%である。

【0076】(実施例6) カバリング機を用い、製造例1で得られた40dのポリウレタン弾性繊維を2.5倍に引っ張った状態でフロントローラーに供給し、40/2のアクリル系糸で包み込んでプライヤーンを製造した。この伸縮性糸に含まれるポリウレタン弾性繊維の混率は5.7%である。

【0077】(実施例7) カバリング機を用い、製造例1で得られた40dのポリウレタン弾性繊維を2.5倍に引っ張った状態でフロントローラーに供給し、40/2のレーヨン糸で包み込んでプライヤーンを製造した。この伸縮性糸に含まれるポリウレタン弾性繊維の混率は5.7%である。

【0078】(実施例8) カバリング機を用い、製造例1で得られた40dのポリウレタン弾性繊維を2.5倍に引っ張った状態でフロントローラーに供給し、63dの絹糸で包み込んでシングルカバードヤーンを製造した。この伸縮性糸に含まれるポリウレタン弾性繊維の混率は20%である。

【0079】(比較例1) 撚糸機を用い、ドラフトゾーンで2.5倍に延伸した製造例3の70dのポリウレタン弾性繊維に70d/24fのナイロンフィラメントを用いて、シングルカバードヤーンを製造した。この伸縮性糸に含まれるポリウレタン弾性繊維の混率は28.6%である。

【0080】上記のような実施例1～8及び比較例1で得られた伸縮性糸について、以下の耐光性及び耐熱水性評価を行った。結果を表1に示す。

(耐光性試験) 得られた伸縮性糸または布帛をカーボンアーク、63℃の条件下で、40時間照射し、照射前後の引張応力をJIS L-1013、L-1015に従い測定し、引張応力の比により、保持率で評価した。

(耐熱水性試験) 得られた伸縮性糸または布帛を経方向に40%伸張した状態で、沸騰水中に12時間浸漬処理し、処理前後の引張応力をJIS L-1013、L-1015に従い測定し、引張応力の比により、保持率で評価した。

【0081】

【表1】

表 1

	耐光性 応力保持率 (%)	耐熱水性 応力保持率 (%)
実施例 1	80	70
実施例 2	75	80
実施例 3	70	85
実施例 4	70	80
実施例 5	78	83
実施例 6	78	85
実施例 7	73	75
実施例 8	70	70
比較例 1	50	40

【0082】(実施例9) 28ゲージの丸編み機を用い、実施例1で得られた伸縮性糸と50/1コットン糸との交編による片袋組織を製編した。続いて熱水中でリラックス処理を行い、ピンテンターで160℃、30秒の仕上げセットを行った。得られた布帛を実施例1と同様に耐光性評価を行った。その結果、応力保持率は95%であった。

【0083】(実施例10) フロント糸に50d/13fのナイロンフィラメントを用い、バック糸に製造例1で得られた40dのポリウレタン弾性繊維を用いて、ツーウェイトリコットの代表的なハーフ組織である編地を編成した。続いて熱水中でリラックス処理を行い、ピンテンターで160℃、30秒の仕上げセットを行った。得られた布帛を実施例1と同様に耐熱水性評価を行った。その結果、応力保持率は95%であった。

【0084】以上の実施例及び比較例から明らかなよう

に、ポリウレタン系弾性繊維として、末端に水酸基を有する飽和炭化水素系重合体を用いたポリウレタンからなるものを用いた本発明の伸縮性布帛及び伸縮性糸においては、耐光性、耐熱水性が非常に優れていることが判る。これに対し、ポリエーテルポリオールを用いたポリウレタンからなる従来のポリウレタン系弾性繊維を用いた比較例においては、耐光性、耐熱水性が非常に劣ることが判る。

【0085】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、耐光性、耐熱水性等の耐久性が非常に優れた伸縮性布帛及び伸縮性糸を提供することができる。これにより、従来、耐久性に劣るため使用できなかった、あるいは市場が拡大していない分野へも伸縮性布帛及び伸縮性糸を応用することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J034 CA01 CA02 CA03 CA04 CA05
CA12 CA15 CC12 CC61 CC66
CC67 DF01 DF12 DF14 DF15
DF19 FA05 FB01 FC02 FD01
GA01 GA12 GA23 GA24 GA33
HA01 HA06 HA07 HC01 HC02
HC03 HC12 HC13 HC22 HC46
HC52 HC61 HC63 HC64 HC67
HC71 HC73 LA32 RA09
4L002 AA00 AA02 AA04 AA05 AA06
AA08 AB02 AB04 AC01 BA01
CA01 EA00 EA04 EA06 FA03
FA05 FA06
4L035 BB31 DD14 FF07 FF10 GG01
HH01 MH02 MH07 MH13
4L036 MA04 MA09 MA35 MA39 PA09
PA21 PA45 RA24 UA08
4L048 AA00 AA08 AA24 AA26 AA51
AA53 AB07 AB09 AB18 AB19
AC01 AC12 AC14 CA00 CA04
CA06

